

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

(7)

3168377



JP8006302

Biblio

**espacenet**

## ELECTROPHOTOGRAPHIC CARRIER, DEVELOPER OF TWO COMPONENT SYSTEM AND IMAGE FORMATION

Patent Number: JP8006302

Publication date: 1996-01-12

Inventor(s): OKADO KENJI; others: 02

Applicant(s): CANON INC

Requested Patent:  JP8006302

Application Number: JP19940162897 19940622

Priority Number(s):

IPC Classification: G03G9/107; G03G9/113; G03G15/16

EC Classification:

Equivalents: JP3168377B2

---

### Abstract

---

**PURPOSE:** To obtain characteristics proper for carrier fluidity, stabilized for long time in electrification performance and excellent in high image quality by using as a core material a ferrite carrier of specific composition containing Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and coating a carrier with a cross-linking silicone resin or a fluorine-containing resin in thin layer.

**CONSTITUTION:** The surface of a magnetic carrier core material having 0.5-5 pts.wt. of Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> per 100 pts.wt. of a ferrite component shown as (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>x</sub>(MO)<sub>1-x</sub> is coated with a cross-linking silicone resin or a fluorine-containing resin. In the formula, M is one or two metal elements selected from the group of Li, Mn, Mg, Ca, Al, Si and Sr, and X is a weight-part quantity, being 0.2<=X<=0.95. A carrier is thus coated and a toner is of weight average grain size 1-9μm containing inorganic fine grains of weight average grain size 0.001-0.2μm at least as an externally added agent.

---

Data supplied from the esp@cenet database - I2

---

(7)

(19) 日本国特許庁 (JP)

## (12) 特許公報 (B2)

(11) 特許番号

特許第3168377号

(P3168377)

(45) 発行日 平成13年5月21日 (2001.5.21)

(24) 登録日 平成13年3月16日 (2001.3.16)

(51) Int.Cl.

G 0 3 G 9/107  
9/09  
9/10  
9/113  
15/16

識別記号

F I

G 0 3 G 9/10

3 2 1

15/16

9/10

3 5 2

3 5 4

請求項の数 9 (全 14 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平6-162897

(22) 出願日 平成6年6月22日 (1994.6.22)

(65) 公開番号 特開平8-6302

(43) 公開日 平成8年1月12日 (1996.1.12)

審査請求日 平成10年12月22日 (1998.12.22)

(73) 特許権者 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72) 発明者 岡戸 謙次

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キ

ヤノン株式会社内

▲瀧▼口 剛

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キ

ヤノン株式会社内

井田 哲也

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キ

ヤノン株式会社内

(74) 代理人 100059410

弁理士 豊田 善雄 (外1名)

審査官 菅野 芳男

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電子写真用キャリア、二成分系現像剤および画像形成方法

1

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記式(1)で示されるフェライト成分式(I)  $(Fe_xO_3)_x(MO)_{1-x}$   
 (式中、MはLi, Mn, Mg, Ca, Al, Si及びSrからなるグループから選ばれる一種または二種以上の金属元素を表わし、xは重量分率を表わし、 $0.2 \leq x \leq 0.95$ である。) 100重量部に対してBi, O<sub>3</sub>  
 $(a/S) \times 10^4 = 2 \sim 40$  (ここで、aは0.01~20とする。)  
 を満たし、

該キャリアの電流値が20~300μAであることを特徴とする電子写真用キャリア。

【請求項2】 前記キャリアの50%平均粒径が15~60μmであり、22μmより小さいキャリア粒子を1~20%含有し、16μmより小さいキャリア粒子を3%以下含有し、62μm以上のキャリア粒子を2~20%

2

を0.05~5重量部含有する磁性キャリア芯材表面を、架橋性シリコーン樹脂または/およびフッ素含有樹脂で被覆した電子写真用キャリアであり、樹脂の被覆量は、該磁性キャリア芯材100gに対する被覆量をa gとし、被覆後のキャリアの比表面積をS c m<sup>2</sup>/gとしたときに下記関係

10 %含有し、88μm以上のキャリア粒子を3%以下含有することを特徴とする請求項1に記載の電子写真用キャリア。

【請求項3】 キャリアとトナーを少なくとも有する二成分系現像剤において、

① 該キャリアが、下記式(I)で示されるフェライト成分

式(I)  $(Fe_2O_3), (MO), \dots$

(式中、MはLi, Mn, Mg, Ca, Al, Si及びSrからなるグループから選ばれる一種または二種以上の金属元素を表わし、xは重量分率を表わし、 $0.2 \leq x \leq 0.95$ である。) 100重量部に対して $B_{2}O_3$

$$(a/S) \times 10^4 = 2 \sim 40 \quad (\text{ここで、 } a \text{ は } 0.01 \sim 20 \text{ とする。})$$

を満たし、

該キャリアの電流値が $20 \sim 300 \mu A$ であり、

② 該トナーが、重量平均粒径 $1 \sim 9 \mu m$ を有し、かつ外添剤として少なくとも重量平均粒径 $0.001 \sim 0.2 \mu m$ の無機微粒子を有することを特徴とする二成分系現像剤。

【請求項4】 前記キャリアの被覆樹脂が、架橋性シリコーン樹脂または/およびフッ素含有樹脂であることを特徴とする請求項3に記載の二成分系現像剤。

【請求項5】 前記キャリアの50%平均粒径が $1.5 \sim 6.0 \mu m$ であり、 $2.2 \mu m$ より小さいキャリア粒子を $1 \sim 20\%$ 含有し、 $1.6 \mu m$ より小さいキャリア粒子を3%以下含有し、 $6.2 \mu m$ 以上のキャリア粒子を $2 \sim 20\%$ 含有し、 $8.8 \mu m$ 以上のキャリア粒子を3%以下含有することを特徴とする請求項3又は4に記載の二成分系現像剤。

【請求項6】 現像剤担持体とこれに内蔵されたマグネットローラーのうち、マグネットローラーと現像剤担持体の両方を回転し、あるいはマグネットローラーを固定

$$(a/S) \times 10^4 = 2 \sim 40 \quad (\text{ここで、 } a \text{ は } 0.01 \sim 20 \text{ とする。})$$

を満たし、

該キャリアの電流値が $20 \sim 300 \mu A$ であり、

② 該トナーは、重量平均粒径 $1 \sim 9 \mu m$ を有し、かつ外添剤として少なくとも重量平均粒径 $0.001 \sim 0.2 \mu m$ の無機微粒子を有することを特徴とする画像形成方法。

【請求項7】 該現像方法が、潜像保持体と現像剤担持体との間に、直流/交流の重畠電界を少なくとも印加することにより、潜像をトナーで現像する現像方法であることを特徴とする請求項6に記載の画像形成方法。

【請求項8】 前記キャリアの被覆樹脂が、架橋性シリコーン樹脂または/およびフッ素含有樹脂であることを特徴とする請求項6又は7に記載の画像形成方法。

【請求項9】 前記キャリアの50%平均粒径が $1.5 \sim 6.0 \mu m$ であり、 $2.2 \mu m$ より小さいキャリア粒子を $1 \sim 20\%$ 含有し、 $1.6 \mu m$ より小さいキャリア粒子を3%以下含有し、 $6.2 \mu m$ 以上のキャリア粒子を $2 \sim 20\%$ 含有し、 $8.8 \mu m$ 以上のキャリア粒子を3%以下含有することを特徴とする請求項6乃至8のいずれかに記載の画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、電子写真法あるいは静電印刷法などにおいて電気的潜像または磁気的潜像を現

を $0.05 \sim 5$ 重量部含有する磁性キャリア芯材表面を、樹脂で被覆したキャリアであり、

樹脂の被覆量は、該磁性キャリア芯材 $100 g$ に対する被覆量を $a g$ とし、被覆後のキャリアの比表面積を $S_c m^2/g$ としたときに下記関係

して現像剤担持体を回転し、キャリアとカラートナーとを少なくとも有する二成分系のカラー現像剤を現像剤担持体上で循環搬送し、潜像保持体とそれに対向する現像剤担持体の現像領域で、潜像をカラートナーで現像し潜像担持体上に形成されたトナー像を転写材上に転写する画像形成方法において、

① 該キャリアが下記式(I)で示されるフェライト成分

式(I)  $(Fe_2O_3), (MO), \dots$

(式中、MはLi, Mn, Mg, Ca, Al, Si及びSrからなるグループから選ばれる一種または二種以上の金属元素を表わし、xは重量分率を表わし、 $0.2 \leq x \leq 0.95$ である。) 100重量部に対して $B_{2}O_3$ を $0.05 \sim 5$ 重量部含有する磁性キャリア芯材表面を、架橋性シリコーン樹脂または/およびフッ素含有樹脂で被覆したキャリアであり、

樹脂の被覆量は、該磁性キャリア芯材 $100 g$ に対する被覆量を $a g$ とし、被覆後のキャリアの比表面積を $S_c m^2/g$ としたときに下記関係

$$(a/S) \times 10^4 = 2 \sim 40 \quad (\text{ここで、 } a \text{ は } 0.01 \sim 20 \text{ とする。})$$

像するのに用いられる現像剤中のキャリアに関し、とりわけ耐久性と画質及び環境特性を著しく改良した電子写真用キャリア、二成分系現像剤および画像形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 二成分系現像剤を構成するキャリアは、導電性キャリアと絶縁性キャリアに大別され、導電性キャリアとしては通常酸化又は未酸化の鉄粉が用いられるが、この鉄粉キャリアを成分とする現像剤においては、トナーに対する摩擦帶電性が不安定であり、また現像剤により形成される可視像にカブリが発生する欠点がある。即ち、現像剤の使用に伴ない、鉄粉キャリア粒子の表面にトナー粒子が付着、蓄積(スペント・トナー)する為、キャリア粒子の電気抵抗が増大して、バイアス電流が低下し、しかも摩擦帶電性が不安定となり、この結果形成される可視像の画像濃度が低下しカブリが増大する。従って鉄粉キャリアを含有する現像剤を用いて電子複写装置により連続的に複写を行なうと、少數回で現像剤が劣化する為、現像剤を早期に交換することが必要となり、結局コストが高いものとなる。

【0003】 また絶縁性キャリアとしては一般に鉄、ニッケル、フェライト等の強磁性体より成るキャリア芯材の表面を絶縁性樹脂により均一に被覆したキャリアが代表的なものである。このキャリアを用いた現像剤におい

ではキャリア表面にトナー粒子が融着することが導電性キャリアの場合に比べて著しく少なく、同時にトナーとキャリアとの摩擦帶電性を制御することが容易であり耐久性に優れ使用寿命が長い点で特に高速の電子複写機に好適であるという利点がある。

【0004】絶縁性キャリアに対して要求される特性は種々あるが、特に重要な特性として適當な帶電性、耐衝撃性、耐摩耗性、コアと被覆材料との良好な密着性、電荷分布の均一性等を挙げることができる。

【0005】上記諸要求特性を考慮すると、従来使用されてきた絶縁性キャリアは依然として改善すべき問題を残しており、完全なものは今のところ知られていない。例えば、アクリル系樹脂等をキャリアの被覆材として用いる例は、特開昭47-13954号公報、特開昭60-208765号公報などで開示されている。また特に分子量について述べられているものとしては、特開昭60-208767号公報などで開示されており、分子量を一定管理することにより被覆されたキャリアの帶電性が安定化することが知られている。ところが、被覆樹脂をキャリア芯材に付着させるには、装置の条件や被覆を行う環境、特に湿度の影響を受けやすく、たとえそれらを厳しく管理しても樹脂を安定的に芯材に付着させ、十分な帶電性、耐久性を持たせる為には、未だ満足がゆくものが無いのが現状である。

【0006】一方、トナー融着などのキャリアのスペンション化を防ぐために表面エネルギーの小さい樹脂を被覆層として用いることにより耐久性を向上させる提案がなされており、例えば表面エネルギーの小さい樹脂としてシリコーン樹脂が挙げられる。

【0007】シリコーン樹脂は表面張力が低いこと以外に撥水性が高いという利点を持つ。反面、シリコーン樹脂は接着性が悪い為被覆層に使用した場合剥離し易いという問題点を持つ。

【0008】この問題点を改善する為に、例えば樹脂変成シリコーン樹脂を用いる方法（特開昭55-127569号公報）、ビニルシランを含有せしめ他の樹脂と反応させる方法（特開昭56-32149号公報）、トリアルコキシシランとエチルセルロースとの混合物を用いる方法（U.S.P. 3, 840, 464）、オルガノシリコーンターポリマーとポリフェニレン樹脂との混合物を用いる方法（U.S.P. 3, 849, 127）等が提案されているが、その被覆膜の形成の為300°C以上の高温が必要であったり、シリコーン樹脂と他の樹脂との相溶性が悪く被覆膜が不均一になり期待される特性が得られない等の問題があった。また、比較的低い硬化温度にて被覆膜を作る事も提案されている（特開昭5.5-127569号公報）が、接着性が不充分であり且つ被覆膜の強靭性が不充分である為摩耗し易く、例えば高速複写機のような現像部内での強い長時間の搅拌により、キャリア粒子が現像部内壁や感光体表面に衝突したり、又は粒子間

同士が衝突すると、シリコーン樹脂被覆層が時間とともに摩損、剥離して、摩擦帶電がトナーとシリコーン樹脂間の帶電から、トナーとキャリア芯材の帶電へと変化する為、現像剤の帶電量が一定に保たれず、画像品質の劣化をきたすものであった。

【0009】さらに、近年、複写機の高精細、高画質化の要求が市場では高まっており、当該技術分野では、トナーの粒径を細かくして高画質カラー化を達成しようという試みがなされているが、粒径が細かくなると単位重量当りの表面積が増え、トナーの帶電気量が大きくなる傾向にあり、画像濃度薄や、耐久劣化が懸念されるところである。

【0010】さらに、有彩色トナーを用いるカラー複写においては、連続階調性は画質に影響を及ぼす重要な因子であり、多数枚複写後に画像の周辺部のみが強調されるエッジ効果が生じることは画像の階調性を大きく損なう。実際の輪郭の近傍にエッジ効果による擬似輪郭を形成するなど、カラー複写における色再現性を含めた、複写再現性を貶めるものとなる。また、従来の白黒コピーで使用される画像面積は10%以下であり、画像として手紙、文献、報告書など、ほとんどライン画像部分であるのに対して、カラー複写の場合、画像面積が最低でも20%以上であり、画像も写真、カタログ、地図、絵画など階調性を有するベタ画像がかなりの頻度または領域を占めている。

【0011】このような、画像面積が大きい原稿を用いて連続複写を行うと、通常、初期は高画像濃度の複写物が得られるが、しだいに二成分現像剤へのトナー補給が間に合わなくななり、濃度低下が生じたり、帶電不十分の状態で、補給トナーとキャリアとの混合がなされ、カブリの原因となったり、現像スリープ上で部分的なトナー濃度（トナーとキャリアの混合比を示す。）の増減が生じ画像のカスレや画像濃度の一様性が得られなくなる傾向がある。この傾向は、トナーを小径化した場合一層顕著である。

【0012】これは、現像剤中のトナー内包量（すなわち、トナー濃度）が低すぎること、または補給トナーと二成分現像剤中のキャリア間のすみやかな摩擦帶電の立ち上がりが悪く、非制御性な不十分な帶電量のトナーが現像に関与することなどにより、これらの現像不足やカブリが発生すると思われる。カラー現像剤としては大画像面積の原稿の連続的な複写で良画質の画像を常に出力できる能力は必須である。従来画像面積が大きくトナー消費量が非常に多い原稿に対処するため、現像剤自身の改良よりも現像装置の改良により多くは対応していた。すなわち、現像スリープの静電潜像への接触機会を高めるために、現像スリープの周速を早めたり、又は現像スリープの大きさを大口径のものにすることなどが行われている。

【0013】これらの対策は現像能力はアップするもの

の、現像装置からのトナー飛散による機内への汚染や、現像装置駆動への過負荷により装置寿命が著しく制限を受けることなどが生ずる。さらには、現像剤の現像能力不足を補うために多量の現像剤を現像装置内に投入することで対応する場合もあるが、これらも、複写機の重量の増加、装置の大型化によるコストアップ、上述と同様に現像装置駆動への過負荷などを招く結果となり、あまり好ましいものではない。

## 【0014】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上述の如き問題点を解決した電子写真用キャリア、二成分系現像剤および画像形成方法を提供することにある。

【0015】すなわち本発明の目的は、大画像面積のカラー原稿の連続複写を行っても画像濃度の低下、およびカスレの生じない電子写真用キャリア、二成分系現像剤および画像形成方法を提供することにある。

【0016】本発明のさらなる目的は、カブリのない鮮明な画像特性を有し、かつ耐久安定性にすぐれた電子写真用キャリア二成分系現像剤および画像形成方法を提供することにある。

$$(a/S) \times 10^4 = 2 \sim 40$$

を満たし、該キャリアの電流値が 20 ~ 300 μA であることを特徴とする電子写真用キャリアに関する(本発明1)。

【0020】さらに別の本発明は、本発明1に係る上記磁性キャリア芯材表面を樹脂で被覆したキャリアと、外添剤として少なくとも重量平均粒径 0.001 ~ 0.2 μm の無機微粒子を含有する重量平均粒径 1 ~ 9 μm であるトナーとを有することを特徴とする現像剤に関する(本発明2)。

【0021】さらにまた、別の本発明は、現像剤担持体とこれに内蔵されたマグネットローラーのうち、マグネットローラーと現像剤担持体の両方を回転し、あるいはマグネットローラーを固定して現像剤担持体を回転し、キャリアとカラートナーとを少なくとも含有する二成分系のカラー現像剤を現像剤担持体上で循環搬送し、潜像保持体とそれに対向する現像剤担持体の現像領域で、潜像をカラートナーで現像し潜像担持体上に形成されたトナー像を転写材上に転写する画像形成方法において、該キャリア及びトナーが本発明2に係るものであり、該現像方法が、潜像保持体と現像剤担持体との間に、直流/交流の重疊電界を少なくとも印加することにより潜像をトナーで現像する現像方法であることを特徴とする画像形成方法に関する(本発明3)。

【0022】本発明者等は、前述の従来の問題点を改良すべく種々研究、検討した結果、特定組成のキャリア芯材に特定組成の樹脂を被覆したキャリアが、諸特性の改良において有効であることを見い出し、本発明1を完成するに至った。

【0023】すなわち、本発明者等は、二成分系現像剤

【0017】本発明の別の目的は、画像濃度の環境依存性の少ない電子写真用キャリア、二成分系現像剤および画像形成方法を提供することにある。

## 【0018】

【課題を解決するための手段及び作用】本発明は、以下の構成により前述の問題点を解決したものである。

【0019】すなわち本発明は、下記式(I)で示されるフェライト成分

$$\text{式(I)} \quad (\text{Fe}_2\text{O}_3), (\text{MO})_{x-1}$$

(式中、MはLi, Mn, Mg, Ca, Al, Si及びSrからなるグループから選ばれる一種または二種以上の金属元素を表わし、xは重量分率を表わし、0.2 ≤ x ≤ 0.95 である。) 1.00 重量部に対して Bi, O, を 0.05 ~ 5 重量部含有する磁性キャリア芯材表面を、架橋性シリコーン樹脂または/およびフッ素含有樹脂で被覆した電子写真用キャリアであり、樹脂の被覆量は、該磁性キャリア芯材 100 g に対する被覆量を a g とし、被覆後のキャリアの比表面積を S cm²/g としたときに下記関係

20

(ここで、aは 0.01 ~ 2.0 とする。)

の画像濃度、ハイライト再現性、細線再現性について鋭意検討した結果、特定のキャリア抵抗および流動性を有するキャリアを使用したときに高画像濃度、ハイライト再現性、細線再現性等に優れた高画質化が達成できることを見い出したのである。

【0024】これまでに、キャリア芯材の抵抗を高めるために、例えば特開昭61-200551号公報等に、磁気特性に影響を与えない添加剤等が提案されている。

30 これらの添加剤は確かにキャリア抵抗は高まるものの、トナー帶電の立ち上がり、トナー固着等、現像剤の耐久性として必ずしも満足のいくものではなく、さらに中心粒径も 150 ~ 250 mesh 間と非常に粗いものであり、画像比率の高いオリジナル原稿の連続複写に対しては更なる改良が望まれている。

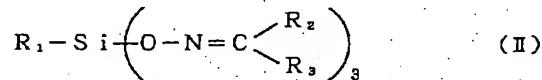
【0025】一方、キャリア抵抗を高めるために、多量の樹脂をコートしたコートキャリアも種々提案されているが、樹脂コートによってキャリア流動性が低下し、特にキャリア粒径を小さくした場合においては、むしろトナーの混合性が悪化し、画像劣化、カブリ等が発生してしまって改良が必要である。

【0026】しかるに、本発明に用いるキャリアは、キャリア芯材自身の体積抵抗が大きいものを使用し、表面自由エネルギーの小さい架橋性シリコーン樹脂、または/およびフッ素含有樹脂でキャリア芯材表面を薄層コートするのでキャリア流動性を損うことなく、キャリア粒径を小さくした場合でも高画質、高安定化に非常に有効である。

【0027】本発明に使用できるフェライト組成としては、式(I)で示されるものであるが、xが 0.2 より

50

小さいと所望の磁気特性が得られずキャリア付着、搬送性低下を生じ、 $x$ が0.95より大きくなると $B_{i_2}O_3$ を多く添加しても抵抗が低下してしまい、結果として樹脂コート量が多くなり、キャリア流動性が低下してしまう。



(式中、 $R_1$ は $CH_3$ 、 $C_2H_5$ 、及びそれらの誘導体からなるグループ

から選択される置換基を示し、 $R_2$ 及び $R_3$ は $CH_3$ 、 $C_2H_5$ 及びそれらの誘導体からなるグループから選択される置換基を示す。)

【0030】さらに好ましくは、下記一般式(I I I)で示されるアミノシランカップリング剤

$R_1Si-Y$ 。 (I I I)

(式中、 $R$ はアルコキシ基を示し、 $Y$ はアミノ基を含有する炭化水素基を示し、 $m$ は1~3の整数を示し、 $n$ は3~1の整数を示す。)を含有する反応性シリコーン樹脂を被覆したときに、キャリア芯材へ薄層コートした際にも、良好な接着性、帯電性を達成し、非常に高性能な長寿命キャリアが得られる。

【0031】特開平2-33159号公報にも、前述の一般式(I I)および(I I I)を含有することは記載されているが、本発明においては、キャリア芯材中に保持されているOH基あるいは残存水分/吸着水分と上述の反応性シリコーン樹脂とを反応させることに特徴があり、その結果、薄層コートでもより強度の向上した被覆キャリアが得られるものであり、前記発明とは異なるものである。それ故、本発明に好ましく用いられるキャリア芯材組成としては、水への適度な親和性を有する $Li_2O$ 、 $CaO$ 、 $MgO$ 等が、フェライト粒子の表面均質化、球状化が容易で適度な水分を含有するために生産安定性、保存安定性を含めて好ましい。

【0032】さらに、本発明のキャリアは特定の表面性および以下の粒度分布を有することが望ましい。

【0033】すなわち、本発明に用いるキャリアは、平均粒径は小さく、微粉および粗粉の存在量をコントロールした粒径のそろった均一な小粒径キャリアであり、かつその表面にある程度凹凸を持たせたキャリアである。そのため、自由エネルギーの小さい樹脂を被覆してもトナーの搬送性は良好でトナーとの摩擦帶電性の立上がりも好ましく改良されている。

【0034】さらに詳しく述べる。

【0035】キャリアとしては、キャリアの50%平均粒径が1.5~6.0 $\mu m$ 、好ましくは2.0~4.5 $\mu m$ であり、2.2 $\mu m$ より小さいキャリア粒子が1~20%、好ましくは2~15%、より好ましくは4~12%であり、1.6 $\mu m$ より小さいキャリア粒子が3%以下、好ましくは2%以下、より好ましくは1%以下である。

【0036】微粉の存在量が上記値を超えると、キャリ

【0028】さらに、本発明に好適に用いられる被覆樹脂としては、下記一般式(I I)で示される硬化剤

【0029】

【化1】

ア芯材上に樹脂を均一に被覆することが難しくなり、キャリア付着を生じたり、トナーとの円滑な帶電を妨げ、カブリ等の画像結果を発生してしまう。また2.2 $\mu m$ より小さいキャリア粒子が1%未満であると、磁気ブレーキが疎い状態となってしまい、ベタの均質性低下、細線再現性の低下等、画像劣化を発生してしまう。

【0037】また2.2 $\mu m$ 以上のキャリアの粗粉量は画像の鮮銳性と密接に相関し、2~2.0%であることが必要である。2.0%を超えると、キャリアのトナー搬送能力が低下し、トナーの非画像部への飛散りが増加し、画像の解像力の低下やハイライト再現性が低下する。一方、2%未満であると、たとえ薄層コートキャリアであっても、キャリアの流動性低下、すなわち現像剤の流動性が低下し、トナーへの帶電付与能が低下してしまい、安定な画像が得られにくくなる。

【0038】前述の金属酸化物を含有するフェライトキャリア芯材としては、例えば特開昭59-111159号公報、同昭58-123551号公報、同昭55-65406号公報等に記載されているが、これらは粒度分布がコントロールされていないだけでなく、薄層コートでのキャリア流動性向上および耐久性向上を意図したものではなく、本発明とは異なるものである。

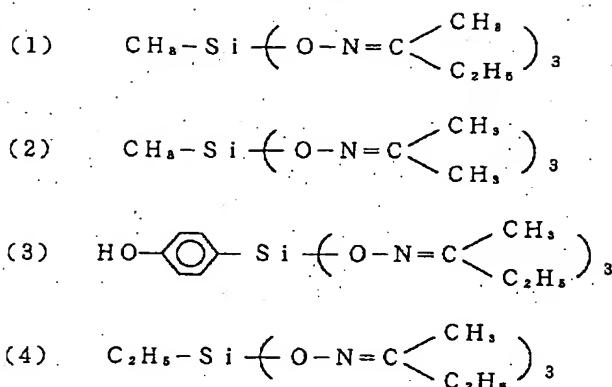
【0039】さらに特開平2-33159号公報にも前述の金属酸化物を含有させても良い記載はあるが、これも積極的にキャリア芯材表面をコントロールし、キャリア流動性向上、トナー搬送能力向上を高めようとする示唆はなく、本発明とは異なるものである。

【0040】本発明における硬化剤は、例えば、以下で示すものが挙げられる。

【0041】

【化2】

11



【0042】その添加量は、シロキサン固型分100重量部に対して0.1~10重量部、好ましくは0.5~5重量部添加することが良い。0.1重量部未満では、十分な架橋効果が得られず、10重量部を超える場合には、残渣が十分に除去できなかったり反応不十分の化合物が残存してしまい、帶電特性、強度が低下してしまう。

【0043】さらに、樹脂の被覆量は、キャリア芯材100gに対する被覆量をa gとし、被覆後のキャリアの比表面積を  $\text{S cm}^2/\text{g}$  としたときに下記関係

$$(a/S) \times 10^4 = 2 \sim 40$$

(ここで、aは0.01~20とする。)

を満たすことが必要で、好ましくは下記関係

$$(a/S) \times 10^4 = 5 \sim 30$$

(ここで、aは0.01~20とする。)

を満たすことが良く、このような被覆量の関係にあるときには、キャリアの流動性が損われず、耐久性及び帶電性を含め非常に優れた特性を示すものである。

【0044】本発明をより効果的にするためにには、aは0.02~1.8であることが好ましく、より好ましくは、0.05~1.5であることが良い。

【0045】本発明の無機微粒子を外添したトナーに該キャリアを使用することによって、多数枚コピーにおいてもキャリア劣化が発生せず、初期の高画質の画像を保持することができる。更に、あらゆる環境において、良好な帶電性と帶電の立ち上がりの特性を得ることが可能となる。

【0046】本発明のキャリアに使用される一般式(I I)で示されるアミノシランカップリング剤としては、例えば、以下に示すものが挙げられる。

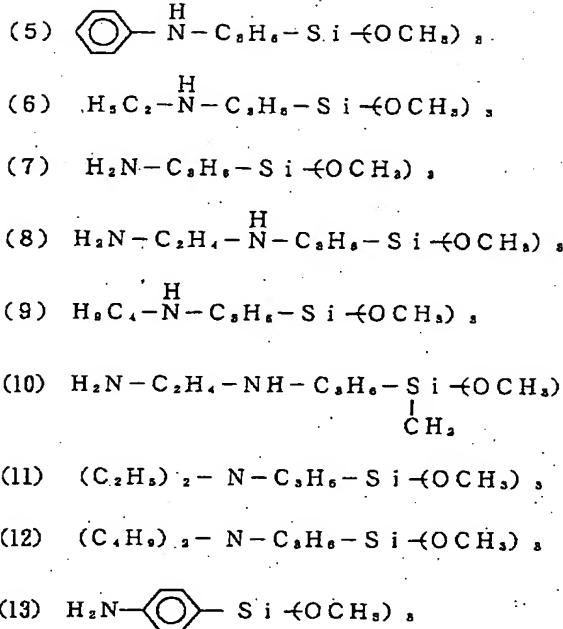
【0047】

【化3】

50

【0052】このようなカップリング剤としては、以下

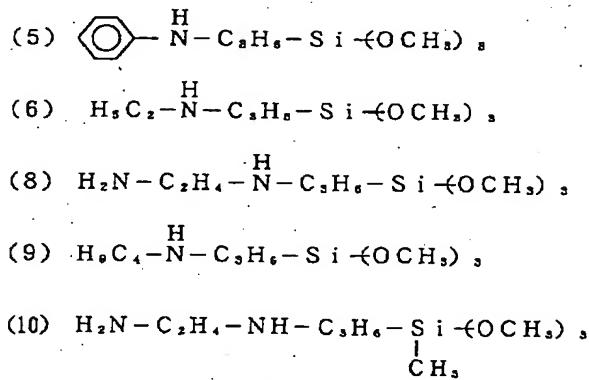
12



【0048】これらは、1種または2種以上使用することができます。この中で本発明に好適に使用されるのは、相溶性、反応性、安定性の点で、1個の水素原子を有する窒素原子を少なくとも一つ有する以下のカップリング剤である。

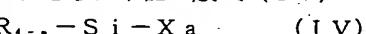
【0049】

【化4】



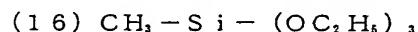
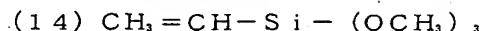
【0050】その添加量は、シロキサン固型分100重量部に対して0.1~8重量部、好ましくは0.3~5重量部が好ましい。0.1重量部未満では十分な添加効果が得られず、帶電性の劣化、被覆強度の低下を生じ、8重量部を超えると十分な反応が行われず、逆に被覆強度の低下が生じてしまう。

【0051】本発明においては、カップリング剤としては、さらに下記一般式(I V)



(式中、 $\text{R}_{11}$ は、ビニル基、メタクリル基、エポキシ基、アミノ基、メルカプト基およびそれらの誘導体を示し、Xはハログンまたはアルコキシ基を示す)で示されるカップリング剤を併用しても良い。

で示すものが挙げられる。



【0053】キャリア芯材への樹脂被覆のためには、樹脂組成物を適当な溶媒に溶解し、得られる溶液中に芯材料を浸漬し、かかる後に、脱溶媒、乾燥、高温焼付けする方法、あるいは芯材料を流動化系中で浮遊させ、前記共重合体溶液を噴霧・塗付し、乾燥、高温焼付けする方法、単に粉体あるいは水系エマルジョンで混合する方法等がいずれも使用できる。

【0054】本発明において好ましく用いられるのは、ケトン類、アルコール類等の極性溶媒を含む溶媒中に水を0.1～5重量部、好ましくは0.3～3重量部含有させた混合溶媒を使用する方法が、反応性シリコーンレジンを芯材に強固に付着させるために望ましい。水が0.1重量部未満では、反応性シリコーンレジンの加水分解反応が十分に行われず、キャリア芯材表面への薄層かつ均一な被覆が難しくなり、5重量部を超えると、反応制御が難しくなり、逆に被覆強度が低下してしまう。

【0055】次に、本発明においてはトナーの外添剤として、少なくとも重量平均粒径0.001～0.2μmの無機微粒子を含有する重量平均粒径1～9μmであるトナーからなる現像剤であることも一つの特徴である(本発明2)。

【0056】特に、表面処理された酸化チタン、アルミナは好適である。すなわち、アルミナ、酸化チタン微粒子は、それ自身はほぼ中性の帯電を有しており、それを添加したトナーは概して帯電の立ち上がりは遅くなる。かかるに、本発明1で説明したキャリアと組み合せることで、酸化チタン、アルミナ微粒子を含有したトナーにおいても、非常に良好な帯電の立ち上がりが達成され、フルカラー原稿の如き画像面積の大きいオリジナルを連続してコピーあるいはプリントアウトしてもカブリ、画像濃度低下等の画質劣化を生じない。

【0057】本発明に好ましく使用される酸化チタンあるいはアルミナ微粒子としては、水存在下でカップリング剤を加水分解しながら表面処理を行ったアナターゼ型酸化チタンまたはアモルファス酸化チタンあるいはアルミナ微粒子が帯電の安定化、流動性付与の点で極めて有効である。

【0058】また、アナターゼ型酸化チタンを使用することが、例えば特開昭60-112052号公報等に提案されているが、アナターゼ型酸化チタンは、体積固有抵抗が10<sup>7</sup>Ωcm程度と小さく、そのまま使用したのでは特に高湿下での帯電のリークが早く、必ずしも帯電の安定化の点で満足のいくものではなく改良の必要があった。

【0059】さらに疎水化酸化チタンをトナーに含有する例として、特開昭59-52255号公報にアルキル

トリアルコキシランで処理した酸化チタンを含有するトナーが提案されているが、酸化チタンの添加により、確かに電子写真諸特性は向上しているものの、酸化チタンの表面活性は元来小さく処理の段階で合一粒子が生じたり、疎水化が不均一であったりで、必ずしも満足のいくものではなかった。

【0060】本発明者らは、トナーの帯電性の安定性について鋭意検討した結果、特定のカップリング剤を水存在下で加水分解しながら処理した、平均粒径0.001～0.2μm、疎水化度20～80%であるアナターゼ型あるいはアモルファス酸化チタンまたはアモルファスアルミナが、均質な疎水化処理が行え、粒子同士の合一もないことを見出し、その外添剤を含有したトナーが、帯電の安定化、流動性付与の点で極めて有効であることを見出したのである。

【0061】すなわち、水存在下でアナターゼ型あるいはアモルファス酸化チタンまたはアモルファスアルミナ微粒子を機械的に一次粒径となるよう分散しながら、あるいは霧化させながらカップリング剤を加水分解しながら表面処理することで、粒子同士の合一が生じにくく、また処理による粒子間の帯電反発作用が働き、微粒子はほぼ一次粒子の状態で表面処理されることがわかった。

【0062】また、カップリング剤を水存在下で加水分解しながら表面を処理する際に、微粒子を一次粒子に分散させるための、機械的な力を加えるため、クロロシリラン類や、シラザン類のようにガスを発生するようなカップリング剤を使用する必要もなく、さらに、これまで気相中では反応性が低く使用できなかった高粘性のカップリング剤も使用できるようになり、疎水化の効果は絶大である。

【0063】前記カップリング剤としては、シリランカップリング剤、チタンカップリング剤など何でも良い。特に好ましく用いられるのはシリランカップリング剤であり、一般式

R.Si.Y.

R：アルコオキシ基

m：1～3の整数

Y：アルキル基

ビニル基、グリシドキシ基、メタクリル基を含む炭化水素基

n：1～3の整数

で表わされるものであり、例えばビニルトリメトキシラン、ビニルトリエトキシラン、γ-メタクリルオキシプロピルトリメトキシラン、ビニルトリアセトキシラン、メチルトリメトキシラン、メチルトリエトキシラン、イソブチルトリメトキシラン、ジメチルジメトキシラン、ジメチルジエトキシラン、トリメチルメトキシラン、ヒドロキシプロピリトリメトキシラン、フェニルトリメトキシラン、n-ヘキサデシルトリメトキシラン、n-オクタデシルトリメトキシ

ラン等を挙げることができる。特に好ましいのは、  
 $C_6H_{2\alpha+1}-Si(OC_\beta H_{2\beta+1})_3$   
 $\alpha=4\sim12, \beta=1\sim3$  である。

【0064】ここで、一般式における $\alpha$ が4より小さいと、処理は容易となるが疎水性が十分に達成できない。また $\alpha$ が12より大きいと疎水性は十分になるが、粒子同士の合一が多くなり、流動性付与能が低下してしまう。また $\beta$ は3より大きいと反応性が低下して疎水化が十分に行われなくなってしまう。したがって本発明において $\alpha$ は4~12、好ましくは4~8、 $\beta$ は1~3、好ましくは1~2である。

【0065】その処理量は上記微粒子100重量部に対して、1~50重量部、好ましくは3~40重量部とし、疎水化度を20~98%、好ましくは30~90%、より好ましくは40~80%にすれば良い。

【0066】すなわち、疎水化度は20%より小さいと、高湿下での長期放置による帯電量低下が大きく、ハード側での帯電促進の機構が必要となり、装置の複雑化となり、また疎水化度が98%を超えると、微粒子の抵抗が大きくなり、外添剤自身の帯電コントロールが難しくなり、結果として低湿下でトナーがチャージアップしてしまう。

【0067】またその粒径は流動性付与の点から0.01~0.2μmが良い。粒径が0.2μmより大きいと、流動性不良によるトナー帯電が不均一となり、結果としてトナー飛散、カブリが生じてしまう。また0.01μmより小さいと、トナー表面に埋め込まれやすくなりトナー劣化が早く生じてしまい、耐久性が逆に低下してしまう。この傾向は、シャープメント性のカラートナーにおいてより顕著である。

【0068】さらに、上述のようにして、処理された微粒子の400nmの光長における光透過率が40%以上であることが好ましい。

【0069】すなわち、本発明2に使用される外添剤は、一次粒子径は0.2~0.001μmと非常に小さいものであるが、実際トナー中に含有させた場合、必ずしも一次粒子には分散しているわけではなく、二次粒子で存在している場合もありうる。したがって、いくら一次粒子径が小さくても、二次粒子としての挙動する実効径が大きくては、本発明2の効果は低減してしまう。しかるに、可視領域の下限波長である400nmにおける光透過率が高いものほど、二次粒子径が小さく、流動性付与能、カラートナーの場合におけるOHPの投影像の鮮明さ等、良好な結果が期待できる。400nmを選択した理由は紫外と可視の境界領域であり、光波長の1/2以下の粒径のものは透過するといわれていることからも、それ以上の波長の透過率は当然大きくなり、あまり意味のないものである。

【0070】さらに、本発明者らは、X線回折によるアルミナあるいは酸化チタンの結晶型が、ピークを有しな

いアモルファスあるいは格子常数(a)が3.78Å、格子常数(b)が9.49Åであるアナターゼ型酸化チタンであることを確認している。

【0071】以上説明してきた酸化チタンは、以下のように粒径分布を有するトナーと組合せた場合、好適に作用する。すなわち、トナーを小粒径化すると重量あたりの表面積が増大し、摩擦による過剰帶電を生じやすくなる。これに対して帶電を制御し、流動性を付与できる微粒子の効果は大きい。本発明に好適な微粒子の含有量は10 0.5~5重量%、好ましくは0.7~3重量%、より好ましくは1.0~2.5重量%である。

【0072】本発明に係るトナーとしては、4μmの粒径のトナー粒子が全粒子数の10~70個数%、好ましくは15~60個数%が良い。4μm以下の粒径のトナー粒子が10個数%未満であると、高画質に有効な非磁性トナー粒子が少なく、特に、コピー又はプリントアウトを続けることによってトナーが使われるに従い、有効な非磁性トナー粒子成分が減少して、非磁性トナーの粒度分布のバランスが悪化し、画質がしだいに低下する恐れがある。特に本発明に係るキャリアと組合せたときその傾向は顕著である。また、20個数%を超えると、トナー粒子相互の凝集状態が生じ易く、本来の粒径以上のトナー塊となり易いため、荒れた画質となったり、解像性を低下させたり、又は潜像のエッジ部と内部との濃度差が大きくなり、中抜け気味の画像となり易い。

【0073】また8μm以上の粒径の粒子が2.0~20.0体積%であることが良く、好ましくは3.0~18.0体積%が良い。20.0体積%より多いと画質が悪化するとともに、必要以上の現像、すなわちトナーの乗り過ぎが起り、トナー消費量の増大を招く。一方、2.0体積%未満であると、トナー处方をどんなに工夫しても流動性の低下により、画像性が低下する恐れがある。

【0074】さらに本発明の効果をより一層向上させるために、トナーの帯電性、流動性を向上させる目的で、5.0~4μm以下の粒径の粒子が40個数%より多く90個数%以下、好ましくは、40個数%より多く80個数%以下、また10.0~8μm以上の粒径の粒子が、0~6体積%、好ましくは0~4体積%とする必要がある。

【0075】本発明に係るトナーには、荷電特性を安定化するために荷電制御剤を配合しても良い。その際トナーの色調に影響を与えない無色又は淡色の荷電制御剤が好ましい。その際の負荷電制御剤としては例えばアルキル置換サリチル酸の金属錯体（例えばジテルチルサリチル酸のアルミニウム錯体又は亜鉛錯体）の如き有機金属錯体が挙げられる。負荷電制御剤をトナーに配合する場合には結着樹脂100重量部に対して0.1~1.0重量部、好ましくは0.5~8重量部添加するのが良い。

【0076】本発明に係るキャリアとトナーと混合して二成分を調製する場合、その混合比率は現像剤中のトナー濃度として、2～12重量%、好ましくは3～9重量%にすると通常良好な結果が得られる。トナー濃度が2重量%未満では画像濃度が低く実用不可となり、12重量%を超えるとカブリや機内飛散を増加せしめ、現像剤の耐用寿命を短める。

【0077】本発明に使用される着色剤としては、公知の染顔料、例えばフタロシアニンブルー、インダスレンブルー、ピーコックブルー、パーマネントレッド、レーキレッド、ローダミンレーキ、ハンザイエロー、パーマネントイエロー、ベンジンジンイエロー等広く使用することができます。その含有量としては、OHPフィルムの透過性に対し敏感に反映するよう結着樹脂100重量部に対して12重量部以下であり、好ましくは0.5～9重量部である。

【0078】本発明のトナーには必要に応じてトナーの特性を損ねない範囲で添加剤を混合しても良いが、そのような添加剤としては、例えばテフロン、ステアリン酸亜鉛、ポリフッ化ビニリデンの如き滑剤、あるいは定着助剤（例えば低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレンなど）、有機樹脂粒子等がある。

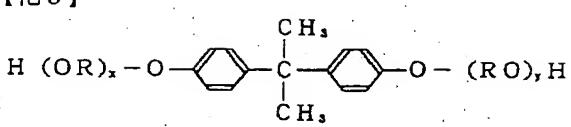
【0079】本発明のトナーの製造にあたっては、熱ロール、ニーダー、エクストルーダー等の熱混練機によって構成材料を良く混練した後、機械的な粉碎、分級によって得る方法、或は結着樹脂溶液中に着色剤等の材料を分散した後、噴霧乾燥することにより得る方法、又は、結着樹脂を構成すべき単量体に所定材料を混合した後、この乳化懸濁液を重合させることによりトナーを得る重合トナー製造法等それぞれの方法が応用できる。

【0080】本発明のトナーに使用する結着物質としては、従来電子写真用トナー結着樹脂として知られる各種の材料樹脂が用いられる。

【0081】例えば、ポリスチレン、スチレン・ブタジエン共重合体、スチレン・アクリル共重合体等のスチレン系共重合体、ポリエチレン、エチレン・酢酸ビニル共重合体、エチレン・ビニルアルコール共重合体のようなエチレン系共重合体、フェノール系樹脂、エポキシ系樹脂、アクリルフレート樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、マレイン酸系樹脂等である。また、いずれの樹脂もその製造方法等は特に制約されるものではない。

【0082】これらの樹脂の中で、特に負帯電能の高いポリエステル系樹脂を用いた場合に本発明の効果は絶大である。すなわち、ポリエステル系樹脂は、定着性にすぐれ、カラートナーに適している反面、負帯電能が強く帶電が過大になりやすいが、本発明の構成にポリエステル樹脂を用いると弊害は改善され、優れたトナーが得られる。

【0083】特に、次式

【0084】  
【化5】  


【0085】(式中Rはエチレンまたはプロピレン基であり、x、yはそれぞれ1以上の整数であり、かつx+yの平均値は2～10である。)で代表されるビスフェノール誘導体もしくは置換体をジオール成分とし、2価以上のカルボン酸またはその酸無水物またはその低級アルキルエステルとからなるカルボン酸成分（例えばマル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸など）とを共縮合したポリエステル樹脂がシャープな溶融特性を有するのでより好ましい。

【0086】また本発明においては、前述の現像剤を使用して、潜像保持体と現像担持体との間に直流／交流の重疊電界を少なくとも印加することにより、潜像をトナーで現像する現像方法からなる画像形成方法であること最も一つの特徴である（本発明3）。

【0087】すなわち、従来より直流／交流重疊の二成分現像方法は知られているが、直流／交流重疊時のピーク電界強度は非常に大きいため、バイアスリークあるいは潜像電荷のキャリアへの電荷注入による潜像の乱れを防止するために、低抵抗のキャリア芯材に多量の樹脂を被覆して、高抵抗タイプのキャリアとして使用してきた。しかしながら、多量の樹脂を被覆することによるキャリア流動性の低下等で、逆に長期における安定性が損なわれてしまっていた。

【0088】しかるに本発明においては、高抵抗のキャリア芯材に表面エネルギーの小さい樹脂を薄層コートしているので、キャリア流動性の良好な高抵抗キャリアが達成され、結果としてバイアスリーク、キャリア付着、電荷注入等の画像劣化のない高画質化が長期にわたって達成できたのである。

【0089】また、本発明は、より効果的にするためにキャリアの電流値は20～300μAであり、好ましくは30～250μA、さらに好ましくは40～200μAであることが望ましい。

【0090】電流値が20μAより小さく、キャリア表面での電荷の移動が十分に行われず、トナーへの帶電付与能が低下してしまい、カブリ、トナー飛散等が発生してしまう。また300μAより大きいと、ドラムへのキャリア付着、バイアスリーク等が発生しやすくなり、画像欠陥が生じてしまう。

【0091】尚、電流値の測定は以下の如く行った。

① キャリア800gを秤量し、15分以上環境に暴露する。（室内温度22～25℃、湿度50～54%）

② マグネットローラーを内蔵し、穂立規制ブレードを

設けた導電性のスリーブと対向して1mmの距離に對向電極を設けた装置を用意する。

③ スリーブと対向電極間にキャリアを磁気吸引させる。

④ スリーブ内のマグネットローラーを回転させて対向電極に接触させ、スリーブと対向電極の間に500Vの直流電圧を負荷し、 $1\text{M}\Omega$ 、 $10\text{K}\Omega$ の抵抗の両端における電圧降下を測り、この値から電流値を計算で求める。

【0092】ところで、キャリアの磁気特性は現像スリーブに内蔵されたマグネットローラーによって影響され、現像剤の現像特性及び搬送性に大きく影響を及ぼすものである。

【0093】本発明においては、現像スリーブ（現像剤担持体）とこれに内蔵されたマグネットローラーのうち、例えばマグネットローラーを固定して現像スリーブを単体で回転し、磁性粒子からなるキャリアと絶縁性カラートナーからなる二成分系現像剤を現像スリーブ上で循環搬送し、該二成分系現像剤にて静電潜像保持体表面に保持された静電潜像を現像するに際して、①該マグネットローラーが反発極を有する極構成とし、②現像領域における磁束密度を500～1200ガウスとし、③キャリアの飽和磁化が $20\sim70\text{Am}^2/\text{kg}$ のとき、カラー複写において画像の均一性や階調再現性にすぐれ好適である。

【0094】飽和磁化が $70\text{Am}^2/\text{kg}$ （3000エルステッドの印加磁場に対し）を超える場合であると、現像時に感光体上の静電潜像に對向した現像スリーブ上のキャリアとトナーにより構成されるブラシ状の穂立ちが固く締まった状態となり、階調性や中間調の再現が悪くなる。また、 $20\text{Am}^2/\text{kg}$ 未満であると、トナー及びキャリアを現像スリーブ上に良好に保持することが困難になり、キャリア付着やトナー飛散が悪化するという問題点が発生しやすくなる。さらにキャリアの残留磁化及び保磁力が高すぎると現像器内の現像剤の良好な搬送性が妨げられ、画像欠陥としてカスレやベタ画像中の濃度不均一等が発生しやすくなり、現像能力を低下せしめるものとなる。それゆえ、一般的の白黒複写と異なりカラー複写における現像性を維持するためには、その残留磁化が $10\text{Am}^2/\text{kg}$ 以下、好ましくは $5\text{Am}^2/\text{kg}$ 以下、より好ましくは実質上0であり、保磁力が40エルステッド以下（3000エルステッド、印加磁場に対し）、好ましくは30エルステッド以下、より好ましくは10エルステッド以下であることが重要である。

【0095】以下に、本発明における測定方法について述べる。

#### 【0096】（1）キャリアの磁気特性の測定

装置は、BHU-60型磁化測定装置（理研測定製）を用いる。測定試料は約1.0g秤量し内径7mmφ、高さ10mmのセルにつめ、前記の装置にセットする。測

定は印加磁場を徐々に加え最大3,000エルステッドまで変化させる。次いで印加磁場を減少せしめ、最終的に記録紙上に試料のヒステリシスカーブを得る。これより、飽和磁化、残留磁化、保磁力を求める。

#### 【0097】（2）キャリアの粒度分布の測定

装置は、マイクロトラック粒度分析計（日機装株式会社）のSRAタイプを使用し $0.7\sim125\mu\text{m}$ のレンジ設定で行った。

#### 【0098】（3）カブリ濃度測定方法

10 カブリの評価は、東京電色社製のREFLECTOMETER MODEL TC-6DSを使用して測定し、シアントナー画像ではambærフィルターを使用し、下記式より算出した。数値が小さい程、カブリが少ない。

$$【0099】\text{カブリ(反射率)(\%)} = \text{標準紙の反射率(\%)} - \text{サンプルの非画像部の反射率(\%)}$$

#### 【0100】（4）比表面積試験法

島津粉比表面積測定装置（SS-100型）を用いて下記の手順により行う。

- 1) 試料鉄粉充填のためパウダーテスターのオートスライダックの電源を入れ100Vに調整する。
- 2) パウダーテスターの切替えスイッチをタップにしてタイマーを1分間に調整する（50回±1回／1分間）。
- 3) プラスチック試料筒にフリイ板を入れその上にろ紙を一枚敷き、その上に試料を試料筒の1/3まで入れる。
- 4) 試料筒をパウダーテスターのタップ架台にセットし、スタートボタンを入れる（1分間タップ）。
- 5) さらにタップした試料筒に試料を試料筒の2/3まで入れる。
- 6) 上記4項と同一作業を行う。
- 7) 試料筒の上に補足筒（プラスチック）を差し込み、試料をその上から山盛りに入れる。
- 8) 上記4項、6項と同一作業を行う。
- 9) タップした試料筒をタップ架台から取り出し、補足筒を抜き取り余分の試料をヘラでカットする。
- 10) 比表面積の測定管のS目盛まで水を満たす。
- 11) 試料筒を測定管に接続する（試料充填後、すり合わせ面にグリスを塗る）。
- 12) 下部流出口のコックを開き、測定管の水面が0目盛りを通過する時に、ストップウォッチを始動させる（下部流出水はビーカーで受ける）。
- 13) 20目盛（単位はcc）まで水面が低下する時間を計る。
- 14) 試料筒を取り外し、試料の重量を測定する。
- 15) 比表面積の珪酸

【0101】下記の計算式で比表面積を出す。

【0102】

【数1】

21

$$SW = \frac{1}{\rho} \sqrt{\frac{\Delta P A T}{n L Q}} \cdot \frac{\varepsilon^3}{(1-\varepsilon)^2}$$

$$\varepsilon = 1 - \frac{W}{\rho A L}$$

SW : 粉体の比表面積  
 ε : 試料充填層の空隙率  
 ρ : 粉体の密度  
 n : 流体の粘性係数  
 L : 試料層の厚さ  
 Q : 試料層透過流体量  
 ΔP : 試料層両端の圧力差  
 A : 試料層の断面積  
 t : Qcc の流体（空気）が試料層を透過するのに要する時間  
 W : 試料の重量

## 【0104】

【実施例】以下に本発明の実施例を示すが、本発明はなんらこれに限定されるものではない。「部」は「重量部」を意味する。

【0105】（キャリア芯材の製造例1～3）Li<sub>2</sub>O 20部, CaO 5部, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 75部にBi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を0部, 2部, 6部加え、それぞれ微粒化した後、水を添加混合し造粒した後、1100℃にて焼成し表1に示すような粒度調整をした後、平均粒径35.7 μm, 35.1 μm, 36.8 μmのフェライトキャリア芯材（飽和磁化6.5 Am<sup>2</sup>/kg）A, B, Cを得た。

【0106】（キャリア芯材の製造例4）MgO 25部, MnO 5部, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 70部にBi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 3部を使用する以外は製造例1と同様にして、フェライトキャリア芯材（飽和磁化6.0 Am<sup>2</sup>/kg）Dを得た。

【0107】（キャリア芯材の製造例5）Li<sub>2</sub>O 20部, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 15部, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 65部, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1.5部を使用する以外は製造例1と同様にして、フェライトキャリア芯材（飽和磁化4.8 Am<sup>2</sup>/kg）Eを得た。

【0108】（キャリア芯材の製造例6）CaO 3部, SrO 27部, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 70部, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1部を使用して製造例1同様、平均粒径39.2 μmのキャリア芯材（飽和磁化5.5 Am<sup>2</sup>/kg）Fを得た。

【0109】（キャリア芯材の製造例7）MgO 20部, SiO<sub>2</sub> 3部, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 77部, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2部を使用して製造例1同様、平均粒径28.7 μmのキャリア芯材（飽和磁化6.5 Am<sup>2</sup>/kg）Gを得た。

【0110】（キャリアの製造例1～3）トルエン20部, ブタノール20部, 水20部, 氷40部を四つロフラスコにとり、攪拌しながらCH<sub>3</sub>SiCl<sub>3</sub>, 1.5モルと(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub>, 1.0モルとの混合物40部を加え、更に30分間攪拌した後、60℃で1時間縮合反応を行った。その後シロキサンを水で十分に洗浄し、ト

22

## 【0103】

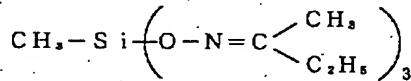
c m<sup>2</sup>/g  
 g/cm<sup>3</sup>  
 g/cm·sec  
 cm  
 cc  
 g/cm<sup>2</sup>  
 cm<sup>2</sup>  
 sec  
 g

ルエンーメチルエチルケトン-ブタノール混合溶媒に溶解して固型分10%のシリコーンワニスを調製した。

【0111】このシリコーンワニスにシロキサン固型分20に対して2.0重量%のイオン交換水および2.0重量%の

## 【0112】

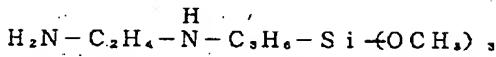
## 【化6】



と、3.0重量%の

## 【0113】

## 【化7】



を同時添加し、キャリア被覆溶液Iを作製した。

【0114】この被覆溶液Iを塗布機（岡田精工社製：スピラコータ）により、前述のキャリア芯材A～Cに樹脂コート量が1.0重量%となるように塗布し、それぞれコーティングキャリア1～3を得た。

【0115】（キャリアの製造例4）キャリア芯材Aに樹脂コート量が4.0重量%となるように塗布する以外は同様にしてキャリア4を得た。

【0116】（キャリアの製造例5, 6）キャリア芯材D, Eに樹脂コート量Iが1.5重量%となるように塗布する以外は同様にしてキャリア5, 6を得た。

【0117】（キャリアの製造例7）ポリフッ化ビニリデン-ポリテトラフルオロエチレン共重合体50部、スチレン-メチルメタクリレート共重合体50部をトルエン-メチルエチルケトン混合溶媒に溶解して固型分10%の被覆溶液IIを作製した。この被覆溶液IIをキャリア芯材Bに樹脂コート量が1.5重量%となるように塗布し、コーティングキャリア7を得た。

【0118】（キャリアの製造例8, 9）キャリア芯材

F, Gに樹脂コート量Iが1.0部, 2.5部となるよう塗布する以外は同様にしてキャリア8, 9を得た。

【0119】(キャリアの製造例10)キャリア被覆溶液Iにおいて、アミノシランカップリング剤を使用しない以外は同様にした被覆溶液II-Iを使用してコーティ

|   |      |
|---|------|
| プロポキシ化ビスフェノールとフマル酸および<br>トリメリット酸を縮合して得られたポリエステル樹脂 | 100部 |
| カーボンブラック  | 5部   |
| ジ-tert-ブチルサリチル酸のアルミ錯体                             | 4部   |

をヘンシェルミキサーにより十分予備混合を行い、2軸押出式混練機により溶融混練し、冷却後ハンマーミルを用いて約1~2mm程度に粗粉碎し、次いでエアージェット方式による微粉碎機で微粉碎した。さらに得られた微粉碎物を分級して、重量平均粒径が5.8μmである黒色の粉体を得た。

【0122】上記着色粉体100部と水媒体中でn-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>-Si-(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>を20部で処理したアナターゼ型酸化チタン微粉末(i)1.5部とをヘンシェルミキサーで混合し黒色トナーaを得た。酸化チタン微粉末(i)の疎水化度60%, 一次粒子径30μm, 400nmにおける光透過率65%であった。

【0123】(トナーの製造例2)トナーの製造例1において、酸化チタン微粉末(i)のかわりに、チタンテライソプロポキシドを300℃で低温酸化すると同時に気相下でヘリウムガスをキャリアガスとして水蒸気存在下n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>-Si-(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>を20部で処理したアモルファス酸化チタン微粉末(ii)1.5部を、ヘンシェルミキサーで混合し、黒色トナーbを得た。酸化チタン微粉末(ii)の疎水化度70%, 一次粒子径20μm, 400nmにおける光透過率75%であった。

【0124】(トナーの製造例3)トナーの製造例1において、酸化チタン微粉末(i)のかわりにアモルファスアルミナを使用して、黒色トナーcを得た。アモルファスアルミナの疎水化度65%, 一次粒子径15μm, 400nmにおける光透過率65%であった。

#### 【0125】実施例1

前述の黒色トナーaとキャリア2とをトナー濃度7%で混合して現像剤を作製し、カラー複写機CLC700(キヤノン製)を用い、現像コントラスト300Vで、画像面積比率25%のオリジナル原稿を用いて、23℃/65%RH下で4万枚の画出しをした結果を表2に示した。表2より、上述の現像剤は耐刷試験における変動も小さく、非常に良好であることがわかる。

【0126】なお、以下に示す実施例及び比較例の結果も同様に表2に示す。

#### 【0127】比較例1, 2

ングキャリア10を得た。

【0120】以上のキャリアの特性値を表1にまとめて示す。

#### 【0121】(トナーの製造例1)

10 実施例1のキャリア2に変えて、キャリア1, 3を使用する以外は実施例1同様行ったところ、いずれも実施例1に比べて低下した。これはキャリア1がB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が添加されていないために、キャリア電流値が大きく、潜像が乱されベタ均一性が劣ってしまったと考えられる。また、キャリア3はB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が多過ぎて、表面を含めて均一なフェライト相が達成できず、樹脂が均一にコートできなかつたために、トナーの帶電安定化が達成されなかつたためと考えられる。

#### 【0128】比較例3

20 キャリア4を使用する以外は実施例1と同様に行ったところ、特にハイライト再現性が低下した。これは樹脂コート量を増やしてキャリア電流値を小さくしたために、キャリア流動性が損われ、トナーとの混合性が低下したためと考えられる。

#### 【0129】実施例2, 3, 4

キャリア5, 6, 7を使用する以外は実施例1と同様に行つたところ、良好な結果が得られた。

#### 【0130】実施例5

トナーbを使用する以外は実施例1と同様に行つたところ、良好な結果が得られた。

#### 【0131】比較例4

キャリア2のかわりに、樹脂被覆しないコア材Bを使用する以外は実施例1と同様に行つたところ、画像が劣化してしまった。

#### 【0132】実施例6

CLC700の現像電界を直流だけになるよう改造し、交流電界を印加しないようにする以外は実施例1と同様に画出しを行つたところ、すべてにおいて、実施例1に比べて画質が若干低下した。

#### 【0133】実施例7, 8, 9

キャリア8, 9, 10を使用する以外は実施例1同様に行つたところ、良好な結果が得られた。

#### 【0134】実施例10

トナーcを使用する以外は実施例1同様に行つたところ、良好な結果が得られた。

#### 【0135】

【表1】

表 1

| キャリアNo                                  | 1        | 2           | 3           | 4        | 5           | 6           | 7           | 8           | 9           | 10          |
|---|----------|-------------|-------------|----------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| コア材No                                   | A        | B           | C           | A        | D           | E           | A           | F           | G           | B           |
| Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 量<br>[部] | 0        | 2           | 6           | 0        | 3           | 1.5         | 2           | 1           | 2           | 2           |
| 平均粒径<br>[μm]                            | 35.7     | 35.1        | 36.8        | 36.3     | 36.1        | 37.2        | 35.2        | 39.2        | 28.7        | 35.3        |
| + 88 μm<br>[%]                          | 0.8      | 0.7         | 0.8         | 0.9      | 0.9         | 0.6         | 0.7         | 1.0         | 0.2         | 0.7         |
| + 62 μm<br>[%]                          | 8.7      | 8.8         | 9.0         | 8.5      | 8.4         | 9.3         | 8.9         | 10.1        | 2.3         | 8.9         |
| - 22 μm<br>[%]                          | 7.5      | 7.6         | 7.3         | 7.0      | 7.2         | 7.0         | 7.5         | 6.3         | 12.4        | 7.5         |
| - 16 μm<br>[%]                          | 0        | 0           | 0           | 0        | 0           | 0           | 0           | 0           | 0           | 0           |
| 比表面積<br>[cm <sup>2</sup> /g]            | 530      | 535         | 545         | 510      | 545         | 540         | 530         | 510         | 700         | 530         |
| 組成                                      | Ca-Li-Fe | Ca-Li-Fe-Bi | Ca-Li-Fe-Bi | Ca-Li-Fe | Mg-Mn-Fe-Bi | Li-Al-Fe-Bi | Ca-Li-Fe-Bi | Ca-Sr-Fe-Bi | Mg-Si-Fe-Bi | Ca-Li-Fe-Bi |
| コート材                                    | I        | I           | I           | I        | I           | I           | II          | I           | I           | III         |
| 電流値                                     | 280 μA   | 100 μA      | 130 μA      | 100 μA   | 120 μA      | 150 μA      | 150 μA      | 120 μA      | 160 μA      | 110 μA      |

【0136】

【表2】

表 2

|      | キャリアNo | トナーNo | トナー濃度(%) | 画像濃度    | カブリ(%) | ベタ均一性 | ハイライト再現性 | ドラム傷 | トナー飛散 | 備考   |
|------|--------|-------|----------|---------|--------|-------|----------|------|-------|------|
| 実施例1 | 2      | a     | 7        | 1.6~1.7 | ~0.9   | ◎     | ◎        | ◎    | ◎     |      |
| 比較例1 | 1      | a     | 7        | 1.7~1.9 | ~2.2   | △     | ○        | △    | ○     |      |
| 比較例2 | 3      | a     | 7        | 1.6~1.9 | ~2.0   | △     | △        | △    | △     |      |
| 比較例3 | 4      | a     | 7        | 1.5~1.8 | ~1.5   | ○     | △        | ○    | △     |      |
| 実施例2 | 5      | a     | 7        | 1.6~1.7 | ~1.2   | ◎     | ◎        | ◎    | ◎     |      |
| 実施例3 | 6      | a     | 7        | 1.5~1.6 | ~1.2   | ○     | ◎        | ◎    | ◎     |      |
| 実施例4 | 7      | a     | 7        | 1.7~1.8 | ~1.2   | ○     | ○        | ○    | ○     |      |
| 実施例5 | 2      | b     | 7        | 1.6~1.7 | ~0.8   | ◎     | ◎        | ◎    | ◎     |      |
| 比較例4 | コア材B   | a     | 7        | 1.7~1.9 | ~2.3   | ×     | △        | ×    | △     |      |
| 実施例6 | 2      | a     | 7        | 1.3~1.5 | ~1.5   | ○     | ○        | ◎    | ◎     | 直流電界 |
| 実施例7 | 8      | a     | 7        | 1.6~1.7 | ~1.0   | ◎     | ○        | ○    | ○     |      |
| 実施例8 | 9      | a     | 7        | 1.5~1.6 | ~0.9   | ◎     | ○        | ○    | ○     |      |
| 実施例9 | 10     | a     | 7        | 1.6~1.7 | ~1.3   | ◎     | ○        | ○    | ○     |      |

評価: ◎…優, ○…良, △…可, ×…不可

【0137】

【発明の効果】本発明の電子写真用キャリアは、Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を含有する特定組成のフェライトキャリア芯材に、架橋性シリコーン樹脂および/あるいはフッ素含有樹脂

を薄層コートしたキャリアであるために、キャリア流動性が良好かつ、帶電付与能が長期にわたって安定化し、高画質化に優れた特性を有するものである。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.

識別記号

F I

G 0 3 G 9/08

3 6 1

(56) 参考文献

特開 昭60-227265 (J P, A)  
特開 昭60-127244 (J P, A)  
特開 平6-110254 (J P, A)  
特開 平5-61259 (J P, A)  
特開 平6-83115 (J P, A)  
特表 平8-511108 (J P, A)

(58) 調査した分野(Int. Cl., D B名)

G03G 9/10